

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-267803

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 G 9/05
9/04

識別記号

K 9174-5E
3 3 1 9375-5E

片内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-55974

(22)出願日 平成5年(1993)3月16日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 佐 賀 誠
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 谷 口 裕 一
神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

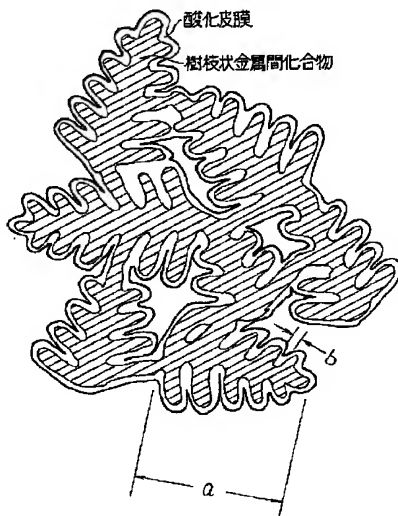
(54)【発明の名称】 コンデンサ用電極材料

(57)【要約】

【目的】 樹枝状金属間化合物から構成される多孔状電極を用いて、漏洩電流が小さく容量の大きなコンデンサを得る。

【構成】 樹枝状形態を有する金属間化合物 Al_3Zr および Al_3Hf のいずれか1種、またはこれらの混合粉末が、相接して多孔状に成形、焼結されてなり、かつ該多孔体の空隙部表面が酸化されてなる樹枝状金属間化合物多孔体をコンデンサの電極材料に使用するものである。

【効果】 これにより、コンデンサ容量は従来の Al 電解コンデンサのものと比較して2倍から40倍程度の値とすることが可能となった。



【特許請求の範囲】

【請求項1】樹枝状形態を有する金属間化合物 Al_3Zr および Al_3Hf のいずれか1種、またはこれらの混合粉末が、相接して多孔状に成形、焼結されてなり、かつ該多孔体の空隙部表面が酸化されてなるコンデンサ用多孔状電極材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コンデンサ用の電極材料に関するものであり、更に詳細には金属間化合物 Al_3Zr や Al_3Hf の粉末を成形、焼結して得られた多孔体からなるコンデンサ用多孔状電極材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の電解コンデンサの陽極材料には、非常に薄い酸化皮膜を電気化学的に生じさせ、これを誘電体とする、いわゆる弁作用金属が用いられている。電解コンデンサの中でも最も多く用いられている金属は、通常純度99.99%以上の Al である。このアルミニウム電解コンデンサの最も大きな課題は、そのコンデンサ容量の向上である。容量アップのために通常採用されている方法は、エッチングによってその表面積を拡大する方法である。しかし現在では、その表面積拡大率も限界に達しており、またこれ以上の拡大は、コスト的、品質管理的にも困難さが増大している。また、 Ta コンデンサでは、 Ta の粉末を焼結させて表面積を拡大しているが、 Ta の焼結はおよそ2000℃の真空処理を必要とし、コスト時に非常に高いという問題を抱えている。

【0003】カーボン粉末を利用した電気二重層コンデンサが半導体メモリーのバックアップ用に広く使われ出している。これは数 m^2/g ～数 $100m^2/g$ というカーボン粉末の大表面積を利用したものであるが、コンデンサとして用いる部分が電解液であり、従来の弁作用金属の酸化物を用いるコンデンサとは異なるため、使用電圧が1～2Vと非常に低く、通常の電子部品分野には適応できにくいものであった。

【0004】 Ta コンデンサと Al 電解コンデンサの双方の良い点を狙う目的で複合種の金属を用いたアルミニウム-チタン系合金多孔質焼結体を用いるもの（特開昭60-147110号公報）も提案されている。しかしこの場合、本発明者らの研究では漏洩電流が大きく多少の改良を加えても改善されないことが判明した。

【0005】上述のように電解コンデンサはエッチングの改善によりその容量を向上させており、また Ta のように誘電率の大きい金属を用いたりしているが、それもその技術的限界にきている。また、アルミニウム-チタン系の合金多孔質焼結体を用いるものも提案されているが（特開昭60-147110号公報）、金属種が Al と Ti であるため、漏洩電流が大きく多少の改良を加えても改善されない欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術の課題を解決するためのものであって、限界に達しているコンデンサ容量のさらなる向上のための新しい陽極材料を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、 Zr 、 Hf のいずれか1種、または2種と Al からなる、粒径が0.05 μm ～10 μm である金属間化合物の粉末が、相接して成形、焼結されてなり、かつその表面が酸化されてなるコンデンサ用多孔状金属間化合物を電極材料として用いることに着目した。そして一層の容量アップを図るべく種々検討の結果、粉末形態を樹枝状とし、より大きな表面積を付与することによって大容量化を図る下記の知見を得た。すなわち、樹枝状形態を有する金属間化合物 Al_3Zr および Al_3Hf のいずれか1種、またはこれらの混合粉末が、相接して多孔状に成形、焼結されてなり、かつ該多孔体の空隙部表面が酸化されてなる多孔状金属間化合物をコンデンサ用電極材料として用いることを明らかにした。

【0008】ここで用いる樹枝状金属間化合物は、総量25at%未満の Zr 、 Hf のいずれか1種、または2種と残部 Al からなる合金の急冷凝固組織において、 Al 相中に晶出する Al_3Zr 、 Al_3Hf が、樹枝状の成長形態を有していることを利用するものである。 Al 相中に存在するこれらの樹枝状金属間化合物は、塩酸等により Al 相を溶解することによって抽出する。この樹枝状金属間化合物の大きさおよび樹枝間隔は、合金成分比と凝固時における冷却速度を制御することによって変えることができ、大きさ（後述の図1中a）が0.5～10 μm 程度、樹枝間隔（後述の図1中b）が0.01～1 μm 程度の樹枝状金属間化合物を作製することができる。

【0009】このような微細でありかつ複雑形状を有する樹枝状金属間化合物を用いて成形、焼結した多孔状電極における空隙部は、非常に大きな表面積を有することになる。この大表面積を持った空隙部表面に電荷の蓄積を担う誘電体酸化皮膜を形成することによって大容量のコンデンサ用電極材料とすることができる。これは、市販の金属間化合物粉を用いて作製した多孔状電極よりもさらに大きな表面積を付与することができ、一層の大容量化を可能としたものである。

【0010】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明における樹枝状金属間化合物は、 Al_3Zr および Al_3Hf のいずれか1種、またはこれらの混合粉末である。上述のようにこの金属間化合物に樹枝状形態を与える方法としては、凝固組織を活用する方法がある。

【0011】例えば、樹枝状 Al_3Zr 粉末を製造する方法を下記に説明する。 Al と25at%未満の Zr を高温で溶解し、10²～10⁴℃/sec程度の冷却速

度で急冷凝固させた合金は、樹枝状の Al_3Zr と Al との二相組織を有している。この合金のうち、希塩酸等で Al 相だけを溶解し、樹枝状 Al_3Zr のみを抽出するものである。この冷却速度は合金溶湯を銅製鑄型に薄く板状に鑄造する方法や、高速で回転する単ロール上に合金溶湯を噴射する方法等により実現できる。より微細な樹枝状 Al_3Zr 、例えば樹枝間隔 $0.1\mu m$ 以下のようなものを作製するには、大きな冷却速度が得られる後者の方法が優れている。

【0012】次に、上記の樹枝状金属間化合物の粉末を一軸プレス成形機等により、加圧成形する。ついで $100\sim 1300^\circ C$ の温度で数時間焼結する。なお、この焼結は $10^{-5} Torr$ 以上の真空中で行う。この樹枝状金属間化合物が加圧成形、焼結されてなる多孔状電極材料に対して化成処理を施し、該樹枝状金属間化合物の表面にその酸化皮膜を形成する。コンデンサとして電荷の蓄積を担うこの酸化皮膜は、樹枝状形態金属間化合物の微細かつ複雑形状表面に形成されるために、大表面積を有することになる。このときの電圧は、用いるコンデンサ仕様により決定するが、 $10\sim 500V$ 程度である。化成液は、通常のアルミニウム電解コンデンサの化成液と同様である。

【0013】一方、上記方法で形成された酸化皮膜の比誘電率は $15\sim 20$ であり、いずれもアルミニウム電解コンデンサにおける Al_2O_3 酸化皮膜の比誘電率 $8.5\sim 10$ に比較すると大きい。また、アルミニウム電解コンデンサの製造工程では、化成の前に表面積を拡大させるために、原箔であるアルミニウム箔をエッチングするという工程が必要であるが、本発明では樹枝状金属間化合物粉末を成形、焼結させて用いるものであるから、勿論エッチングを必要としない。ただし、該成形品の表面積をさらに拡大するためにエッチングを行ってもよい。

【0014】成形後の空隙率は $40\%\sim 70\%$ 程度であるが、コンデンサとしての特性から考慮すると 55% 前後が望ましい。図1は、化成処理を施した本発明による樹枝状金属間化合物が加圧成形、焼結されてなる多孔状電極材料の模式的な拡大図である。斜線部は樹枝状金属間化合物である。

【0015】以上のように本発明は、樹枝状金属間化合物の大表面積とその上に形成された酸化皮膜の高誘電率をあわせもつことによる非常に大きな容量を有したコンデンサ用電極材料を提供するものである。

【0016】

【実施例】以下に、本発明を実施例に基づいてさらに説明する。下記の方法により4種類のコンデンサA、B、C、Dを5個づつ試作し、次いで各々について特性評価テストを行った。

【0017】コンデンサA

金属間化合物粉末としては、平均 $5\mu m$ サイズの樹枝状

Al_3Hf を用いた。この樹枝状 Al_3Hf の樹枝間隔は、約 $0.2\mu m$ である。樹枝状 Al_3Hf 粉末は、 $20at\%$ の Hf と残りの Al を $1700^\circ C$ で溶解混合させ、これを銅製鑄型に鑄込み、厚さ約 $0.3mm$ の合金板を作製した後、 10% 塩酸水溶液中で Al 部分を溶解させて製造したものである。この粉末から一軸成形プレス機により、 $10mm\phi\times 3mmH$ のコイン状成形体を作製した。成形時の圧力は、 $1.2t/cm^2$ とした。次に、この成形体を真空中において $1200^\circ C$ 、1時間で焼結した。この多孔状電極にリードを取り付け、化成不要部分に絶縁ペーストを塗布した後乾燥した。続いて、化成処理を行い、電気化学的に酸化皮膜を形成させた。処理電圧は直流 $15V$ 、リン酸アンモニウム溶液中で行った。次に、 Ta コンデンサでよく行われる硝酸マンガン法により、 MnO_2 の陰極焼付けを行った後、グラファイト、銀ペースト焼付けを行い、陰極リードを引出し、コンデンサとした。

【0018】コンデンサB

金属間化合物粉末としては、平均 $3\mu m$ サイズの樹枝状 Al_3Hf を用いた。この樹枝状 Al_3Hf の樹枝間隔は、約 $0.1\mu m$ である。樹枝状 Al_3Hf 粉末は、 $10at\%$ の Hf と残りの Al を $1700^\circ C$ で溶解混合させ、これを高速回転する銅製単ロール上に注ぎ、厚さ約 $0.1mm$ の合金フレークを作製した後、 5% 塩酸水溶液中で Al 部分を溶解させて製造したものである。この粉末から一軸成形プレス機により、 $10mm\phi\times 3mmH$ のコイン状成形体を作製した。成形時の圧力は、 $1.0t/cm^2$ とした。次に、この成形体を真空中において $1100^\circ C$ 、1時間で焼結した。リード取り付け以降は、コンデンサAと同様な方法によりコンデンサを作製した。

【0019】コンデンサC

樹枝状金属間化合物粉末は、平均サイズ約 $10\mu m$ 、樹枝間隔約 $0.3\mu m$ の Al_3Zr 粉末を用いた。この樹枝状 Al_3Zr 粉末は、 $20at\%$ の Zr および残りの Al を $1600^\circ C$ で溶解混合させ、これを銅製鑄型に鑄込み、厚さが約 $0.3mm$ の合金板を作製した後、 10% 塩酸水溶液中で Al 部分を溶解させて製造したものである。この粉末を一軸成形プレス機により、 $10mm\phi\times 3mmH$ のコイン状成形体を形成した。成形時の圧力は、 $1.5t/cm^2$ とした。次に、この成形体を真空中において $1200^\circ C$ 、2時間で焼結した。これにリードを取り付け、化成不要部分に絶縁ペーストを塗布した後、乾燥した。続いて、化成処理を行い、酸化皮膜形成を行った。なお、処理条件は、電圧 $25V$ 、リン酸アンモニウム液で行った。それから通常の Ta コンデンサでよく行われる硝酸マンガン法により、 MnO_2 の陰極焼付けを行った。次いで、グラファイト、銀ペースト焼付けを行った後、陰極リードを取り付け、樹脂モールドを行って、コンデンサとした。

【0020】コンデンサD

金属間化合物粉末としては、平均 $5\mu\text{m}$ サイズの樹枝状 Al_3Hf と樹枝状 Al_3Zr の混合粉末を用いた。この混合樹枝状粉末の樹枝間隔は、約 $0.2\mu\text{m}$ である。混合樹枝状粉末は、 $10\text{at}\%$ の Hf および $10\text{at}\%$ の Zr と残りの Al を 1700°C で溶解混合させ、これを銅製鋳型に鋳込み、厚さ約 0.3mm の合金板を作製した後、 10% 塩酸水溶液中で Al 部分を溶解させて製造したものである。この混合粉末から一軸成形プレス機*

表1 コンデンサA、B、C、Dの特性評価結果

コンデンサ	容量(120Hz)(μF)	耐電圧(V)	漏れ電流(μA)
A	3708~4005	7.1~7.3	0.002~0.004
B	4032~5006	6.9~7.3	0.002~0.007
C	1323~1707	9.2~9.4	0.001~0.004
D	3629~3890	7.2~7.5	0.001~0.003

コンデンサA、Bは平均サイズおよび樹枝間隔の異なる樹枝状 Al_3Hf 粉を用いて作製したものである。コンデンサAに対して、Bに用いた樹枝状粉末は、平均サイズ、樹枝間隔が小さいために、作製した多孔状電極の持つ表面積はBが勝っており、容量が大きくなる。また、コンデンサA、Dは、平均サイズおよび樹枝間隔はほぼ同じであるが、コンデンサAは Al_3Hf 単独粉末、Dは Al_3Hf と Al_3Zr の混合粉末を用いたものである。 Al_3Hf と Al_3Zr 上に形成される酸化皮膜と Al_3Zr 上の酸化皮膜では、その比誘電率が後者の方が小さいために、 Al_3Zr 粉末を含むDの方が容量が小さくなる。コンデンサCは化成処理電圧がコンデンサA、B、Dに比べて高く、形成される酸化皮膜が厚いために表面積も小さくなる。その結果、容量も小さくなっている。しかし、粉末の製法としてはBに比べて簡便という利点がある。また、漏れ電流に関しては、コンデンサA、B、C、Dのいずれもコンデンサとして十分な値である。

【0022】比較例1

市販の金属間化合物粉末を用いて作製した多孔状電極を※

表2 比較例の特性評価結果

コンデンサ	容量(120Hz)(μF)	耐電圧(V)	漏れ電流(μA)
比較例	3090~3360	7.1~7.3	0.001~0.003

コンデンサAの容量(表1)は、この比較例の容量(表2)を上回っている。これは同じ Al_3Hf 粉末を用いても、用いる粉末の形態を樹枝状とすることによってより大きな表面積を有した多孔状電極が作製できたためである。

【0024】

【発明の効果】以上のように、本発明により、コンデン★50

*により、 $10\text{mm}\phi\times 3\text{mmH}$ のコイン状成形体を作製した。成形時の圧力は、 $1.2\text{t}/\text{cm}^2$ とした。次に、この成形体を真空中において 1200°C 、1時間で焼結した。リード取り付け以降は、コンデンサAと同様な方法によりコンデンサを作製した。

【0021】コンデンサA～Dの特性評価結果を表1に示す。

【表1】

※陽極としたコンデンサを試作した。金属間化合物粉末は、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の Al_3Hf を用いた。この粉末から一軸成形プレス機により、 $10\text{mm}\phi\times 3\text{mmH}$ のコイン状成形体を作製した。成形時の圧力は、 $1.2\text{t}/\text{cm}^2$ とした。次に、この成形体を真空中において 1200°C 、1時間で焼結した。この多孔状電極にリードを取り付け、化成不要部分に絶縁ペーストを塗布した後乾燥した。次に、化成処理を行い、電気化学的に酸化皮膜を形成させた。処理電圧は、直流 15V 、リン酸アンモニウム溶液中で行った。次に、 Ta コンデンサでよく行われる硝酸マンガ法により、 MnO_2 の陰極焼付けを行った後、グラファイト、銀ペースト焼付けを行い、陰極リードを引出し、コンデンサとした。これは金属間化合物粉末の形態を除いて実施例におけるコンデンサAの作製方法と同じである。

【0023】4個試作したこのコンデンサの特性評価結果を、表2に示す。

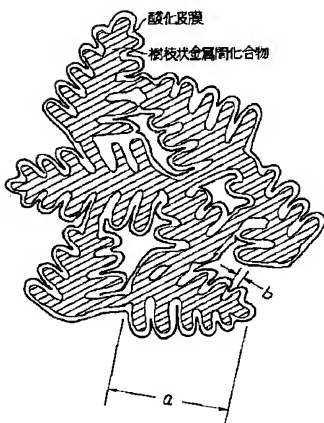
【表2】

★サ容量は従来の Al 電解コンデンサのものと比較して2～40倍程度の値の大容量コンデンサを作製することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹枝状金属間化合物が加圧成形、焼結されてなる多孔状電極材料の拡大図である。

【図1】



PAT-NO: JP406267803A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06267803 A
TITLE: ELECTRODE MATERIAL FOR
CAPACITOR
PUBN-DATE: September 22, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SAGA, MAKOTO	
TANIGUCHI, YUICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON STEEL CORP	N/A

APPL-NO: JP05055974
APPL-DATE: March 16, 1993

INT-CL (IPC): H01G009/05 , H01G009/04

US-CL-CURRENT: 361/509

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a capacitor, whose leaking current is less and capacitance is large, by using a porous electrode, which is constituted of a dendroid intermetallic compound.

CONSTITUTION: Any one kind of intermetallic

compounds having a dendroid patterns Al_3Zr and Al_3Hf or the mixed powder of these compounds are molded and sintered in the porous state in the mutual contact state. The surface of the gap part of the porous body is oxidized. Thus, the porous dendroid intermetallic compound body (b) is formed. The body is used for the electrode material of a capacitor. Thus, the value of the capacitance of the capacitor can be made to be about twice to 40 times in comparison with the value of a conventional Al capacitor.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio